# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-205041

(43) Date of publication of application: 05.08.1997

(51)Int.CI.

H01G 9/038

(21)Application number: 08-011955 (71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(22)Date of filing:

26.01.1996

(72)Inventor: NISHIDA KAZUFUMI

**NONAKA SEIJI** NOMOTO SUSUMU **IKEDA MASAKI** YOSHIDA AKIHIKO

### (54) ELECTRIC DOUBLE LAYERED CAPACITOR

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double layer capacitor having high breakdown voltage. SOLUTION: In an electric double layered capacitor comprising a polarization electrode and an electrolyte, sulfone shown by a formula R-SO2-R1' (R and R' represent an alkyl group, respectively) or 2methylsulfolane is employed as the solvent of electrolyte. Alternatively, a mixed solvent containing propylene carbonate, butylene carbonate is employed as the solvent and a tetraalkyl ammonium salt, e.g. hexafluorophosphate or fluoroboric acid, is employed as the electrolyte.

R-SO2-R'

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of r jection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(4%) 尤指特别不用(20)

(12) 公開特許公報(A)

ないはない事情が出現さ

特開平9-205041 HERSHURFPURF HREELS

יבוזיינו(וב) H01G 9/099 · (4年年代 (4.6年)

HOIG SIM

3015

CHEARING.

等金的农 大計式 光原原の数6 D1. (企 n 页)

(NI) IEMPER

(CD) 1-84007

MILLER COTOSES

(22) 附押日

下非6年(1995)1月2日

是 PEREXALAN

4.最近60万円下下下下的模型人 划4 直面 基形象征形

大规划性实际大学《实现印度》 卷下电母

企業等天大批別 例如 中型 本型等位別

大阪中門在七大学人在1968年末,位于他就 經濟和文化作內

行為更完善 原本 地 人取得的文化大学会第1008首点 经下标品

**化进入大术证据** 

(14) 范围 战队 十型条 人西西印

教料団におく

(4) (と対かを持) を公正は万キャバンナ

の【要的】 【課題】 耐電圧の高い電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。 【解決手段】 分極性電極と電解液とから構成される電気二重層キャパシタにおいて、電解液の溶理に、以下の式で表されるスルホン(式中RおよびR'はアルキル基である。) または2ーメチルスルホランを用いる。 また、前記密理には、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどを含む混合溶理を、電解質には、六フッ化リン酸、ホウフッ酸などのテトラアルキルアンモニウム塩などを用いる。 【化1】

R-25/-2\*

【特許様の範囲】

【請求項1】 分極性電極と電解液を具備し、前記電解液の溶製が以下の式(1)で表されるスルホンを主体と する電気二重層キャパシタ。

#### 【化1】

(式中、Rおよびだっなアルキル基である。) 【請求項2】 前記RおよびR'の少なくとも一方がエチル基である請求項1記載の電気二重層キャパシタ。 【請求項3】 前記スルホンが、エチルイソペンチルス ルホン、エチルー86cーブチルスルホン、エチルイソ ブチルスルホンおよびエチルイソプロピルスルホンより なる群から選ばれる請求項1 または2記載の電気二重層 キャパシタ。

【請求項4】 分極性電極と電解液を具備し、前記電解 液の溶理が2ーメチルスルホランを主体とする電気二重 層キャパシタ。

【請求項5】 前記部壁が、プロピレンカーボネート、 ブチレンカーボネート、ァーブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブ 

ルキルホスホニウム塩をたはN, N-メチルエチルピロ リジニウム塩である請求項1または4記載の電気二重層 キャパシタ。

#### 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、大容量の電気を瞬 時に充放電できる電気二重層キャパシタに関するもの で、特にその電解液の改良に関するものである。 [0002]

【従来の技術】電気二重層キャパシタの電解では、水溶 液系と非水系の2つの系に分類される。前者は硫酸ある いは水酸化カリウムの水溶液系電解液である。後者はプ ロピレンカーボネートやァーブチロラクトン等の有機容 媒にテトラエチルアンモニウムのホウフッ化なや六フッ 化リン酸塩を溶質として溶解した非水系電解液である。 この非水系電解では、水溶液系のものと比較して単セル 当たり2倍以上の耐電圧が得られるので、小型、軽量化 が可能である

、「10003】代表的な非水系の電解磁組成としては、テ トラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートのプロ ピレンカーボネート溶弦が挙げられる。この電解液を使 用した場合、系全体として2.50の通電電圧切り可 能である。しかし、2.5Vを越える富電圧で使用する

と、内部直流抵抗の増加あるいは静電容量の減少が短時 間で発生する。従って、そのような高電圧で使用するためには、単セルを特層して使用しなければならない。こ の場合、容量値は、同じ容量なら直列に接続する個数に 反比例して小さくなるため、高耐王、大容量のキャパシ タを得るためには、寸法の大きなものになってしまう。 【0004】また、ボタン型電池代替の用途として、単 セルで3Vの耐圧を有するキャパシタも要求されている ように、キャパシタの耐圧向上は急激である。また、セ ルに審積されるエネルギーは1/2CVをジュールで算出される。ここで、Cはキャパシタのセル当たりの容量(ファラッド)、VはセルのF中回可能電圧(ボルト)で ある。セル電主Vは、その値の二乗がエネルギーに反映 される。

[0005] 【発明が解決しようとする課題】従来の電気二重層キャ パシタに用いられていた非水系電解液の溶理マープチロラクトンやプロピレンカーポネートは、2.5Vを越え ラクトンやプロピレンカーバネートは、2.5 Vを超え る高電圧の連続で加によってガス発生あるいは分極性電 極上への反応生成物の付着が発生していた。これが原因 となって、著し、内部抵抗の増加あるいは容量の減少を 招くという欠点を有していた。本発明は、以上に鑑み、 非水平電解液の部象に分解電圧の高い溶媒を用いること により、耐電田に優れた電気二重層キャパシタを提供す ることを目的とする。

[0006] 【書題を解決するための手段】本発明は、分極性電極と 電解液との界面で形成される電気二重層を利用した電気 二重層キャパシタにおいて、以下の式 (1)で表される スルホン、または2ーメチルスルホランを溶媒の主体と する電解液を用いるものである。

[0007]

[{K2]

【0008】(式管でRおよばR' はアルキル基であ

電解液の溶媒に用いる上記のスルホンおよび2ーメチル スルホランは、ヘテロ原子である硫黄が最高原子価であ る6価で存在するため、いずれも電気化学的に安定で、 これにより分解電圧の向上を図ることができる。 [0009]

【発明の実施の形態】上記の式(1)で表されるスルホ ンとしては、RおよびR'の少なくとも一方がエチル基であるスルホンか好ましい。具体的には、式(2)で表されるエチルイソペンチルスルホン、式(3)で表され るエチルーsecーブチルスルホン、式(4)で表される るエチルイソブチルスルホンおよび式(5)で表される エチルイソプロピルスルホンがある。

[0010] [(13)

 $C_{2}E_{3}^{-1}C_{2}^{-1$ 

【0011】電解液の溶製は、上記のスルホンおよび2ーメチルスルホランに、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アーブチロラクトン、1,3ージオキソラン、アセトニトリル、プロピナニトリル、ブチロニトリル、ブチロニトリル、ブチロニトリル、ブチリンおよびスルホランよりなよりなどがかう選択されるい。また、電解液の溶質は特に限定されるものではなくの種の電気二重層キャパシタに使用するものでとして知られているものを採用することができる。アルカリの金属、デトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、アルカリジニタを選集があるというの大の、N、N、メテルエルで設は、どが使用される。なかでも溶解を対する溶解液、溶液のイオンでは関係、電気化学的安定性などの面からテトホウ酸には好き、心ではである。電解液中におけるこれら密質の温度は、2・1~1mol/1、特に0.6~0.7mol/1が好きしい。【0012】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例について述べる。

《実施例1》直径10μmのフェノール系活性炭繊維(比麦面積2000m2/g)から構成される活性炭繊維統布(目付量140g/m2の片面に、プラズマ溶射法により厚さ100μmのアルミニウム層を形成し、これを直径11mmのディスクに打ち抜いた。このディスク2枚をそれらの活性炭繊維層を対向させ、セパレータを介して重ね合わせてコイン型ケースにハウジングレた。エチルイソペンチルスルホンにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを0.65mol/1溶解した電解液を活性炭繊維およびセパレータに含浸した。図1は上記のように構成した電気二重層キャパシタを示す。2、4は活性炭繊維的よびもの極性電極2、1人層からなる集電体であり、これらは金属ケース6に収容され、ケース6の開口部は金属蓋7およびガスケット8により密閉されている。

【0013】《実施例2》電解液の溶媒としてエチルー secーブチルスルホンを用いた他は実施例1と同様の キャパシタを構成した。

《実施例3》電路での溶媒としてエチルイソブチルスルホンを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成し

た。 【0014】《実施列4》電解での溶媒としてエチルイ ソプロピルスルホンを用いた他は実施例1と同様のキャ パシタを様成した。

《実施例5》電解液の溶媒として2ーメチルスルホランを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。 《実施例6》エチルイソペンチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3:10割合で混合した溶媒を調製し、これに0.65mol/104フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。電解液の他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0015】《実施例7》エチルーSecーブチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3:1の割合で混合した液準を調製し、これに0.65mol/1の4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施列8》エチルイソブチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3:1の割合で混合した溶媒を顕製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0016】《実施例9》エチルイソプロピルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3:1の割合で混合した溶理を認製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成し

《実施例10》2-メチルスルホランとプロピレンカーボネートを体積比3:1の割合で混合した溶験を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0017】《実施例11》1cm×5cmの大きさのアルミニウム製集電体の両面に、活性炭粉末、ポリテトラフルオロエチレンおよびアセチレンブラックを投合物のペーストを塗布して形成した一対の分極性電極をセパレータを介して渦巻状に捲回し、図2に示すような構成の電気二重層キャパシタを作製した。電解放には、エチルイソペンチルスルホンに0.65mol/1の4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させた溶液を用いた。図2において、11、13は集電体、12、14は集電体11、13の表面に塗着した活性皮を主とする分種性電極であり、これらはセパレータ15を介して渦巻き状に捲回されてアルミ製ケース16に収をよりを開されている。18、19は分極性電極12、14のリードである。

【0018】《実施例12》電路板の溶媒としてエチルーsecーブチルスルホンを用いた他は実施例11と同

様のキャパシタを構成した。 《実施例13》電解液の溶媒としてエチルイソブチルス ルホンを用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構 成した。

【0019】《実施例14》電解液の溶媒としてエチル イソプロピルスルホンを用いた他は実施例11と同様の キャパシタを構成した。

《実施例15》電解液の溶媒として2-メチルスルホラン用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構成し

た。 【0020】《比較例1》電解でとしてプロピレンカー ポネートを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構 成した。 《比較例2》電解液としてアーブチロラクトンを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。 《比較例3》電解液としてプロピレンカーボネートを用 いた他は実施列11と同様のキャパシタを構成した。 【0021】上記の各キャパシタについて、初期の容量と抵抗、および2.8V、3.0V、または3.3Vを印加して70℃において1000時間経過後の容量変化 率を調べた。その結果を表1に示す。 【0022】

【表1】

			PRICE COUNTROL SERVE		
1 1	* 4	45 to	- 74		
1 1	<u>/1</u>	·***	7 . 6 / 12.	s. oyili	2. 27 41
金加州:	:. #1	3 140	3 :	;. a	9. 6
4 F. S. D	2.71	2.271	-8.2	- L. T	-10.1
AMM'S	1. 17	9.344	2. 1	5. ¢	19.0
7.海洋4	1.35	7. 2£ 7	3, 4	ã. T	11.5
<b>主接机</b> 。	1.94	1 125	1.1	b 5	(1.3
* 1045 0	z. B :	2. 34 7	•4.7	-5. B	-21.6
<b>工具具工</b>	2. # 5	2.18.6	-3.4	-7. 3	-1 2.1
3 KH 4	1,#1	2.44.5	5.9	-8. 1	** 3.1
XXH?	1 3 8	3.111	5.1	A. 4	3.2
大学和"1	> # 2	3. ( >	1.4	P. 3	4. f.
presenti i		D. B 2 A	-5.2	-1 5	- 17
Me HILL	1.41	J. V 9 9	-6.3	-7. 4	12.2
- 45. 's	C 0 9	5.005	4.5	7. 6	11.4
A68I		0.004	h. 1	F. 5	11.4
Z739.2		0.011	¥. H	P 9	11.5
JEWY L	1.64.	d. T n .	-1.8	*** 4	Buada
RLOK ?	5 C4	0.125	3 2	7 . 4	対する現状
是快更多	7 E B	0 C I	7 €	4: 5	H IFRA

[0023]

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電解液の耐圧が高く、高耐圧、高容量で小型の電気二重層キャパシタを得ることができる。セルの耐電圧を高くできるこ とから、単位体積当たりのエネルギー密度を画明的に高くすることができ、3VのICを装着した機器に単セルで対応でき、高電王用途に対しても直列接続するセル数を少なくすることができるので、充放電の長期信頼性も 高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の電気二重層キャパシタの構

成を示す解断面図である。 【図2】本発別の他の実施例の電気二重層キャパシタの 構成を示す要部を切り欠いた針視図である。

【符号の説明】

1、3、11、13 集電体 2、4、12、14 分極性電極 5、15 セパレータ 6、16 ケース

7 金属蓋

8、18 ガスケット

18, 19 9-8



フロントページの続き

必能持治 地田 正樹 大阪府門真市大字門真 四番地 松下電器 産業株式会社内

(25岁) 君 吉田 昭彦 大阪府門頂市大字門真皿番地 松下電器 産業株式会社内